

107500901

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

DT04 Rec'd PCT/PTO 07 JUL 2004

Applicant: JONG-HUN KIM, ET AL.

For: PREPARATION METHOD OF HIGH MOLECULAR WEIGHT
POLYCARBONATE RESINCLAIM FOR PRIORITYMail Stop PCT
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:


Applicants hereby claim the benefits of the filing date of November 7, 2002 to Korean Patent Application No. 10-2002-0068853 and the filing date of November 7, 2002 to Korean Patent Application No. 10-2002-0068854 under provisions of 35 U.S.C. 119 and the International Convention for the protection of Industrial Property.

If any fees are due with regard to this claim for priority, please charge them to Deposit Account No. 06-1130.

Respectfully submitted,

CANTOR COLBURN LLP

By


Soonja Bae

Reg. No. (SEE ATTACHED)

Cantor Colburn LLP

55 Griffin Road South

Bloomfield, CT 06002

PTO Customer No. 23413

Telephone: (860) 286-2929

Fax: (860) 286-0115

Date: July 7, 2004

PCT/RO 07 JUL 2004
PCT/RO 03/02070
RO/KR C8. 10. 2003



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

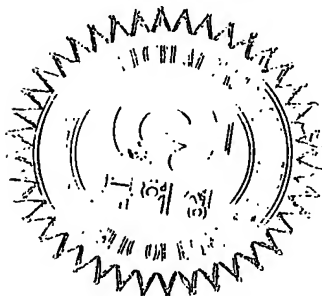
This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0068854
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 11월 07일
Date of Application NOV 07, 2002

출원인 : 주식회사 엘지화학
Applicant(s) LG CHEM. LTD.

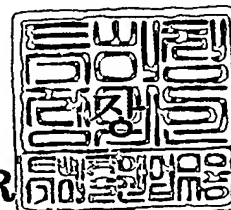
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



2003 년 10 월 08 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0002
【제출일자】	2002.11.07
【발명의 명칭】	고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법
【발명의 영문명칭】	PREPARATION METHOD OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYCARBONATE RESIN
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-2001-013456-3
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	원영호
【포괄위임등록번호】	2002-070355-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김종훈
【성명의 영문표기】	KIM, JONG HUN
【주민등록번호】	721102-1231746
【우편번호】	305-752
【주소】	대전광역시 유성구 송강동 8-2 송강청솔아파트 101동 1507호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	우부곤
【성명의 영문표기】	WOO, BOO GON
【주민등록번호】	650525-1380714
【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 LG사원아파트 8동 401호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박은덕
【성명의 영문표기】	PARK, EUN DUCK

【주민등록번호】	710729-1804316
【우편번호】	405-732
【주소】	인천광역시 남동구 구월1동 258 팬더아파트 4동 510호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	홍미정
【성명의 영문표기】	HONG,MI JEUNG
【주민등록번호】	760402-2822615
【우편번호】	305-345
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 140-9
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 유미특허법인 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	10 면 10,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	18 항 685,000 원
【합계】	724,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 (a) 디알킬(아릴)카보네이트 및 아로마틱 하이드록시 화합물을 축매하에서 용융축중합하여 중량평균분자량 1,500 내지 30,000 g/mol인 비결정성 폴리카보네이트를 제조하는 단계; (b) 상기 비결정성 폴리카보네이트를 용매에 용해시켜 비결정성 폴리카보네이트 용액을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 비결정성 폴리카보네이트 용액을 고상중합 반응기로 이송하여 결정화와 고상중합을 동시에 실시하는 집약적 고상중합 공정을 사용하여 중량평균분자량 35,000 내지 200,000 g/mol인 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법을 이용하면 에스테르 교환반응과 짧은 시간의 축합중합이 연속적으로 이루어지는 용융축중합 단계에서 미반응물과 저분자량의 부산물을 제거하여 비결정 폴리카보네이트의 반응말단기 간의 물분율을 최소화함으로써 고상중합시 폴리카보네이트의 분자량 증가 속도를 극대화할 수 있을 뿐만 아니라 용융축중합을 통해 제조된 비결정 폴리카보네이트를 별도의 결정화 공정을 거치지 않고 고상중합 반응기 내에서 결정화 및 고상중합이 동시에 이루어지게 하여 대량의 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 단시간 내에 효율적으로 제조할 수 있다.

【대표도】

도 2

【색인어】

폴리카보네이트, 용융축중합, 결정화, 고상중합

【명세서】

【발명의 명칭】

고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법 {PREPARATION METHOD OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYCARBONATE RESIN}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 폴리카보네이트의 집약적 고상중합을 위한 장치도.

도 2는 실시예 1 및 비교예 1의 방법에 따라 제조한 폴리카보네이트의 분자량 증가를 나타낸 그래프.

도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

- | | |
|-----------------------|------------------|
| 1. 용해조 | 2. 폴리카보네이트 용액 |
| 3. 압축 기체(공기노즐 사용시) | 4. 스프레이 노즐 |
| 5. 집약적 고상중합 반응기 | 6. 폴리카보네이트 미세 입자 |
| 7. 분사된 용액 및 입자의 흐름 방향 | 8. 고온 질소 흐름 방향 |
| 9. 부산물 | 10. 환류된 질소 |
| 11. 환류된 용매 | 12. 고분자량 폴리카보네이트 |

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<10> [산업상 이용 분야]

11> 본 발명은 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법을 이용하면 에스테르 교환반응과 짧은 시간의 축합중합이 연속적으로 이루어지는 용융축중합 단계에서 미반응물과 저분자량의 부산물을 제거하여 비결정 폴리카보네이트의 반응말단기 간의 물분율을 최적화함으로써 고상중합시 폴리카보네이트의 분자량 증가 속도를 극대화할 수 있을 뿐만 아니라 용융축중합을 통해 제조된 비결정 폴리카보네이트를 별도의 결정화 공정을 거치지 않고 고상중합 반응기 내에서 결정화 및 고상중합이 동시에 이루어지게 하여 대량의 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 단시간 내에 효율적으로 제조할 수 있는 고분자량의 폴리카보네이트 수지의 제조방법에 관한 것이다.

<12> [종래 기술]

<13> 폴리카보네이트 수지는 내열성, 내충격성, 기계적 강도, 투명성 등이 매우 우수하여, 콤팩트 디스크, 전자 제품 케이스, 통신 장비 케이스, 건축용 자재, 식품 용기, 자동차 소재 등에 광범위하게 사용되고 있으며, 그 수요량이 급속히 증가하고 있다.

<14> 종래 폴리카보네이트 수지의 생산공정으로는 포스젠을 사용하는 계면중합공정과 포스젠을 사용하지 않는 용융중합공정 및 고상중합공정으로 나눌 수 있는데, 이중 고상중합공정은 저분자량의 폴리카보네이트 프리폴리머를 결정화시킨 후 용융 온도보다 낮은 범위의 온도에서 중합 반응을 진행하는 방법으로, 타 공정과 비교할 때 유독 물질을 사용하지 않으며 고상에서 반응이 진행되므로 품질 저하를 방지할 수 있는 장점이 있어 고분자량의 폴리카보네이트 제조 방법으로 주목 받고 있다.

<15> 미국특허 제4,948,871호, 미국특허 제5,214,073호, 미국특허 제5,717,056호 및 미국특허 제5,905,135호에 보고되어 있는 고상중합공정은 아래와 같은 세단계의 공정을 거치는 방법이다.

- 단계 1 : 디알킬(아릴)카보네이트와 아로마틱 하이드록시 화합물을 에스테르
- 7> 교환반응하여 저분자량의 폴리카보네이트 프리폴리머를 제조;
- 8> 단계 2 : 단계1의 저분자량의 폴리카보네이트 프리폴리머를 결정화하여 결정
- 9> 성 폴리카보네이트를 제조;
- 10> 단계 3 : 단계2의 결정성 폴리카보네이트를 고상중합하여 고분자량의 폴리카
- 11> 보네이트를 제조.
- 12> 상기 제조 방법에서는 저분자량의 비결정성 프리폴리머와 함께 존재하는 반응부산물 및 미반
- 응 디아릴카보네이트로 인한 아로마틱 하이드록시 그룹과 아릴카보네이트 그룹간의 큰 몰비차
- 로 인해 고상중합시 8 시간 이상의 운전 후에도 분자량이 최대 38,800 g/mol에 머물 수밖에 없
- 다는 문제점이 있다.
- 23> 또한, 이러한 몰비차는 폴리카보네이트 수지의 물성 증가를 위해 프리폴리머의 분자량이 커짐
- 에 따라 비례하여 증가되도록 되어 있어서 물성면에서는 효과가 있더라도 상기와 마찬가지로 이
- 유로 고상중합시 분자량 증대에 악영향을 미치게 된다.
- 24> 한편 고상중합을 실시하기 위해서는 비결정성 폴리카보네이트를 결정성 폴리카보네이트로 전
- 환해야 하는데 상기 제조 방법에서는 고상중합 이전에 별도의 결정화 공정을 사용한다. 상기
- 공정에서의 결정화 공정의 예로는 비결정성 폴리카보네이트 프리폴리머를 결정화 온도에서 장
- 시간 동안 열처리하는 방법과 용매에 녹인 후, 비용매로 침전시켜 고상중합이 가능한 결정성
- 폴리카보네이트를 제조하는 방법을 들 수 있다.
- 25> 열처리에 의한 결정화 방식은 장시간(72 시간 이상)이 필요할 뿐만 아니라 결정화도가 비교적
- 낮게 되어 고상중합에 적합한 결정성 폴리카보네이트 제조가 어렵다.

- 26> 비용매침전법에 의한 결정화 방식은 두 종류의 용매를 사용하므로 결정화 공정 이후에 용매를 완전히 분리해 줘야 하고 침전 시에 용매와 비용매 간의 조성차에 의해 공정 초기와 말기의 결정화 상태가 다르게 나타날 수 있다.
- 27> 미국특허 제6,031,063호 및 미국특허 제6,222,001호에서는 펠렛 상태의 비결정 폴리카보네이트를 결정화 온도에서 일정 시간 동안 기상 또는 액상의 난용매와 접촉시켜 결정화하는 방식을 사용하고 있다. 이 경우 비교적 단시간 내에 고상중합에 적합한 결정성 폴리카보네이트를 제조할 수 있으나 결정화 공정 전에 펠렛화 공정 또는 분쇄공정을 필요로 하는 문제점이 있다.
- 28> 따라서 고상중합을 통해 고분자량의 폴리카보네이트를 제조하기 위해서는 고상중합시 분자량 증가 속도를 극대화하여 반응 시간을 크게 단축시키고 결정화 공정과 고상중합으로 나뉘어져 있는 주공정 단계 및 별도의 분쇄공정, 건조공정 등의 부가적인 공정 단계를 개선하여 전체 제조 공정을 단순화하는 노력이 필요하며 아울러 고상중합에 사용되는 폴리카보네이트의 결정성 및 크기와 분포를 효율적으로 제어하여 고상중합을 통해 제조되는 고분자량 폴리카보네이트의 물성을 균일하게 하는 것이 필수적이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <29> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 에스테르 교환반응과 짧은 시간의 축합중합이 연속적으로 이루어지는 용융축중합 단계에서 미반응물과 저분자량의 부산물을 제거하여 비결정 폴리카보네이트의 반응말단기 간의 물분율을 최적화함으로써 고상중합시 폴리카보네이트의 분자량 증가 속도를 극대화할 수 있을 뿐만 아니라 용융축중합을 통해 제조된 비결정 폴리카보네이트를 별도의 결정화 공정을 거치지 않고 고상중합 반응기 내에서 결정화 및 고상중합이 동시에 이루어지게 하여 대량의 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 단시

간 내에 효율적으로 제조할 수 있는 고분자량의 폴리카보네이트 수지의 제조방법을 제공하는 것이다.

<30> 본 발명의 목적은 또한 상기 방법에 따라 제조된 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<31> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 디알킬(아릴)카보네이트 및 아로마틱 하이드록시 화합물을 촉매하에서 용융축중합하여 중량평균분자량 1,500 내지 30,000 g/mol인 비결정성 폴리카보네이트를 제조하는 단계; (b) 상기 비결정성 폴리카보네이트를 용매에 용해시켜 비결정성 폴리카보네이트 용액을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 비결정성 폴리카보네이트 용액을 고상중합 반응기로 이송하여 결정화와 고상중합을 동시에 실시하는 집약적 고상중합 공정을 사용하여 중량평균분자량 35,000 내지 200,000 g/mol인 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법을 제공한다.

<32> 본 발명은 또한 상기 방법에 따라 제조된 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 제공한다.

<33> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

<34> 본 발명자들은 폴리카보네이트의 분자량을 단시간 내에 크게 증가시키고 제조 공정을 크게 단축할 수 있는 방법에 대하여 연구하던 중 디알킬(아릴)카보네이트 및 아로마틱 하이드록시 화합물의 에스테르 교환반응과 짧은 시간의 축합중합이 연속적으로 이루어지는 용융축중합을 통해 미반응 상태로 존재하는 디알킬(아릴)카보네이트 및 중합도 3 미만의 저중합도 반응부산물을 제거한 결과 전체 말단기 중에 차지하는 아릴카보네이트의 몰분율이 약 50.0 내지 50.2

%로 낮아지고 이후 고상중합 단계에서 중량평균분자량이 35,000 내지 200,000 g/mol인 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 단시간 내에 제조할 수 있었다.

- 5> 또한, 본 발명의 제조방법에 따르면 별도의 결정화 공정 없이 고상반응기 내에서 결정화와 고상중합이 동시에 이루어지게 하여 제조 공정이 크게 단축되어지는 한편, 고상중합 반응기 상단에 노즐 통한 스프레이 결정화 방식을 도입하여 최종 제품인 고분자량의 폴리카보네이트의 결정성 및 분자량 등의 물성이 매우 균일해짐을 확인하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- 36> 본 발명의 고분자량의 폴리카보네이트 수지의 제조방법은 하기 일련의 반응 공정으로 진행되는 것을 특징으로 한다.
- 37> 첫째, 디알킬(아릴)카보네이트 및 아로마틱 하이드록시 화합물을 촉매하에서 용융축중합하여 중량평균분자량 1,500 내지 30,000 g/mol인 비결정성 폴리카보네이트를 제조한다((a) 단계).
- 38> 상기 (a) 단계의 용융축중합 반응은 에스테르 교환반응과 축합반응이 연속적으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- 39> 우선 디알킬(아릴)카보네이트와 아로마틱 하이드록시 화합물을 1:1 내지 1.1:1의 몰비로 혼합하여 질소분위기 하에서 150 내지 200 °C로 유지되고 있는 용융조에서 승온하여 용융시킨다.
- 40> 상기 (a) 단계의 용융축중합 반응에 있어서 디알킬(아릴)카보네이트 및 아로마틱 하이드록시 화합물의 혼합 비율은 1:1 내지 1.1:1이 바람직하다. 상기 디알킬(아릴)카보네이트와 아로마틱 하이드록시 화합물의 몰비가 1:1 내지 1.1:1의 몰비의 범위를 벗어날 경우 제조된 폴리카보네이트의 분자량이 낮아지거나 반응이 초기에 정지되는 문제점이 있다.

- 1> 용융을 마친 후 자켓온도가 180 내지 250 °C로 유지되고 있는 교반형 반응기내로 원료를 투입한다. 상기 고온의 반응물이 산소와 접촉하는 것을 방지하기 위하여 반응기 내부 공기를 질소로 치환한다.
- 12> 반응원료 투입 후 에스테르 교환반응 촉매를 주입하여 반응을 시작한다. 질소분위기 하의 상압 또는 가압 상태에서 어느 정도 반응시킨 후 1 내지 100 mmHg의 감압 하에서 반응 중 생성되는 페놀과 같은 반응 부산물을 기화시켜 제거한다.
- 13> 상기 기화되는 반응 부산물과 함께 반응원료인 디알킬(아릴)카보네이트가 함께 기화될 수 있으므로 이들은 반응기에 부착된 환류탑에서 응축시켜 반응기로 환류시키고 환류탑에서 액화하지 않은 반응 부산물만 응축기에서 응축시켜 반응기 밖으로 추출하여 제거한다.
- 44> 상기 반응의 생성물은 연속적으로 다음 반응기인 축합반응기로 이송되어 미반응 상태로 존재하는 디알킬(아릴)카보네이트 및 중합도 3 미만인 저중합도의 반응부산물과 반응 도중 새로이 발생하는 페놀과 같은 반응 부산물을 고온의 감압 조건에 의해 제거하거나 상압 조건에서의 질소주입에 의해 짧은 시간 내에 제거하고, 분자량이 초기 생성물과 비교해 다소 증대된 비결정성 폴리카보네이트를 제조한다.
- 45> 상기 반응온도는 180 내지 400 °C가 바람직하며 200 내지 350 °C가 더욱 바람직하다. 미반응 상태로 존재하는 디알킬(아릴)카보네이트 및 중합도 3 미만의 반응부산물과 새로이 발생하는 부산물인 페놀을 상기와 같은 고온의 반응온도와 0 내지 50 mmHg의 감압 하에서 더욱 바람직하게는 0 내지 20 mmHg의 감압 하에서 제거하면서 실시될 수 있으며 감압 대신 질소주입에 의하여 반응 부산물을 제거하면서 실시될 수도 있다.

- 6> 상기 주입되는 질소량은 $0.1 \text{ Nm}^3/\text{kg} \cdot \text{h}$ 이상이 바람직하다. 주입되는 질소량이 $0.1 \text{ Nm}^3/\text{kg} \cdot \text{h}$ 미만이면 반응부산물 제거가 용이하지 않다는 문제점이 있다.
- 7> 상기 과정에서 반응 부산물인 페놀 이외에 상대적으로 끓는점이 낮아 반응에 참여하지 못한 미반응 상태의 디알킬(아릴)카보네이트와 중합도 3 미만의 반응부산물이 페놀과 함께 기화하여 반응기 밖으로 추출되고 이와 같은 현상은 종래 공정(미국특허 제4,948,871호 및 미국특허 제5,214,073호)과 비교해 볼 때 고상중합시 폴리카보네이트의 분자량 증대를 촉진시키는 효과가 있다.
- 18> 종래의 공정에서는 초기 반응 단계에서 과량으로 사용된 디아릴카보네이트 및 중합도 3 미만의 반응부산물이 본 발명에서와 같이 고상중합 전에 제거되지 않을 뿐만 아니라 결과적으로 프리폴리머의 분자량 증가에 따라 생성된 프리폴리머 말단의 아릴카보네이트와 아로마틱 하이드록시 그룹의 몰비차가 커지게 되어 이후 고상중합에서 고분자량의 폴리카보네이트를 제조하는데 장시간이 요구된다.
- 49> 즉, 프리폴리머의 분자량이 증가할수록 말단기의 아릴카보네이트가 하기의 식 1과 같이 더욱더 과량으로 존재하게 되어 분자량 증가에 악영향을 가져온다.
- 50> [식 1]
- 51> $2,000 \leq M_w \leq 5,000$ 일 때, $50 < X \leq 100$,
- 52> $5,000 \leq M_w \leq 20,000$ 일 때, $0.002M_w + 40 \leq X \leq 100$
- 53> (상기 식에서,
- 54> M_w 는 프리폴리머의 분자량이고,
- 55> X 는 전체말단기에 포함된 아릴카보네이트의 몰분율이다.)

- 56> 상기 (a) 단계의 용융축중합 반응은 환류탑과 응축기가 있는 일반적인 교반형 반응기, 로테이팅 디스크 반응기(rotating disk reactor), 로테이팅 케이지 반응기(rotating cage reactor) 또는 썬필름 반응기(Thin film reactor) 등의 일반적인 축합 반응기가 연속적으로 연결되어 있는 반응기 내에서 진행하는 것이 바람직하다.
- 57> 상기 디알킬(아릴)카보네이트는 디페닐카보네이트(diphenyl-carbonate), 비스클로로페닐카보네이트(bis-chlorophenyl-carbonate), 메타크레실카보네이트(m-cresyl-carbonate), 디나프틸카보네이트(dinaphthyl-carbonate), 디메틸카보네이트(dimethyl-carbonate), 디시클로헥실카보네이트(dicyclohexyl-carbonate) 또는 이들의 혼합물 등이 바람직하게 사용될 수 있다.
- 58> 또한, 상기 아로마틱 하이드록시 화합물은 비스하이드록시페닐메탄(bis(4-hydroxyphenyl)-methane), 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(2,2-bis(4-hydroxyphenyl)-propane), 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디브로모페닐)프로판(2,2-bis(4-hydroxy-3,5-dibromophenyl)-propane), 1,4-디하이드록시-3-메틸벤젠(1,4-dihydroxy-3-methyl-benzene), 비스(4-하이드록시페닐)설파이드(bis(4-hydroxyphenyl)sulfide) 또는 이들의 혼합물 등이 바람직하게 사용될 수 있다.
- 59> 또한 상기 촉매로는 알칼리메탈계 촉매, 질소염기 촉매, 산촉매 등이 바람직하고, 더욱 구체적으로 상기 알칼리메탈계 촉매는 소듐하이드록사이드(sodium hydroxide), 포타슘하이드록사이드(potassium hydroxide), 리튬하이드록사이드(lithium hydroxide), 소듐카보네이트(sodium carbonate), 포타슘카보네이트(potassium carbonate), 리튬카보네이트(lithium carbonate) 등이 바람직하고, 상기 질소염기 촉매로는 테트라메틸암모늄하이드록사이드($(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$), 테트라부틸암모늄하이드록사이드($(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$) 등이 바람직하고, 또한 상기 산촉매로는 보릭산, 인산 등이 바람직하다.

- 30> 그 다음 상기 비결정성 폴리카보네이트를 용매에 용해시켜 비결정성 폴리카보네이트 용액을 제조한다((b) 단계).
- 31> 도 1에서와 같이 상기 (a) 단계에서 제조된 중량평균분자량이 1,500 내지 30,000 g/mol 인 용융 또는 고체 상태의 비결정성 폴리카보네이트는 용매가 채워져 있는 용해조에서 교반에 의해 용해되어진다.
- 62> 상기 사용 가능한 용매로는 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 메타크레졸, 싸이클로헥산, 디옥산, 디메틸포름알데히드, 피리딘 등이고 용매조의 온도는 상온으로 온도 제어를 위해 가열 또는 냉각하지 않는다. 용매조에서 기화되는 용매는 부착된 환류탑에서 응축되어 용해조로 환류되어 진다. 용해된 폴리카보네이트 용액의 농도는 5.0 내지 50.0 중량%가 바람직하고 10.0 내지 30.0 중량%가 더욱 바람직하다.
- <63> 그 다음 상기 비결정성 폴리카보네이트 용액을 고상중합 반응기로 이송하여 결정화와 고상중합을 동시에 실시하는 집약적 고상중합 공정을 사용하여 중량평균분자량 35,000 내지 200,000 g/mol인 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 제조한다((c) 단계).
- <64> 상기 용해조(1)의 폴리카보네이트 용액은 도 1에 나타난 바와 같이, 고상중합 반응기(5) 상부로 이송되어 스프레이 노즐(4)을 통해 분사 및 건조부 안에서 분사되어 지고 역방향으로 흐르는 고온질소에 의해 용매가 기화되어 입자 형태의 결정성 폴리카보네이트가 반응기 하단의 중합부로 모이게 되고 고상중합이 진행된다.
- <65> 고상중합 반응기 상부에 사용되는 노즐의 형태로는 압력노즐(Pressure Nozzle) 또는 공기노즐(Pneumatic Nozzle) 등이 바람직하다. 중합부에 모이는 결정성 폴리카보네이트 입자의

크기 및 결정성을 고상중합에 알맞게 하기 위해 공기노즐의 경우 압축질소의 흐름 속도 및 건조부의 온도와 폴리카보네이트 용액의 노즐 내로의 주입 속도 등을 최적화한다.

<6> 압축질소의 흐름속도는 200 내지 800 ℓ /hour가 바람직하고 300 내지 600 ℓ /hour가 더욱 바람직하다. 압축질소의 흐름속도가 800 ℓ /hour보다 크게 되면 건조된 결정성 입자 대부분이 직경 80 μm 미만의 미세한 분말이 되어 사이클론에 모이게 되고, 결정화도가 5% 미만인 된다. 또한 압축질소의 흐름속도가 200 ℓ /hour 미만이면 제조된 결정성 입자 내에 기화되지 못한 용매의 ??량이 크게 증가한다. 압력노즐의 경우 유압 조절을 통해 상기와 같은 입도 및 결정화도의 조절이 가능하다. 분사 및 건조부의 온도는 유입되는 고온 질소가 통과하는 온도 조절부의 길이를 조절함으로써 제어가 가능한데 40 내지 250 $^{\circ}\text{C}$ 가 바람직하고 60 내지 150 $^{\circ}\text{C}$ 가 더욱 바람직하다. 이 온도범위를 벗어나게 되면 용매의 기화 속도가 적당하지 못하여 결정화도가 너무 낮거나 용매 함유량이 높아져서 고상중합에 바로 사용하기 어렵다.

<67> 폴리카보네이트 용액의 노즐 내로의 주입 속도는 용액의 농도에 따라 최적값이 달라진다. 결과적으로 중합부에 모이는 결정성 폴리카보네이트 입자의 크기는 직경이 80 내지 3,000 μm 가 바람직하고 입자 크기의 오차가 20% 미만이 바람직하다. 직경이 80 μm 미만인 폴리카보네이트 입자는 결정화도가 낮을 뿐만 아니라 중합부의 질소 유입 조건에 적합하지 않으므로 사이클론에 수득된 후 용해조로 환류되어 진다.

<68> 또한, 상기 (c) 단계에서 제조된 고분자량 폴리카보네이트 수지의 분자량분포지수(다분산지수, Poly Dispersity Index)가 2.5 미만이고 고상중합 전에 비하여 그 증가율이 10% 미만인 것이 바람직하다.

9> 본 발명에서는 상기와 같은 종래의 공정과 달리 초기 반응에서 다소 과량으로 투입되어 반응 종료 후 존재하는 미반응 디알킬(아릴)카보네이트와 중합도 3 미만의 반응부산물이 고상중합 전에 미리 제거된다. 결과적으로, 중합도는 하기 식 2로 나타낼 수 있다.

10> [식 2]

11>
$$X_n = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

12> (상기 식에서,

13> X_n 은 중합도이고,

14> r 은 비결정성 폴리카보네이트 용액 중의 디알킬(아릴)카보네이트 그룹에 대한 아로마틱 하이드록시 화합물 그룹의 몰비이고,

15> p 는 중합반응도이다.)

16> 상기 반응도(extent of reaction)인 p 가 1.0의 값을 가지면, 상기 식 2는 하기의 식 3으로 나타낼 수 있게 되어 r 을 1.0에 가까운 값으로 조절하여 중합도를 짧은 시간 내에 극대화시킬 수 있다.

17> [식 3]

18>
$$X_n = \frac{1+r}{1-r}$$

19> (상기 식에서,

20> X_n 은 중합도이고,

21> r 은 비결정성 폴리카보네이트 용액 중의 디알킬(아릴)카보네이트 그룹에 대한 아로마틱 하이드록시 화합물 그룹의 몰비이다.)

- > 본 발명은 상기 용융축중합 공정을 통해 r 의 값이 구체적으로 하기 식 4의 범위로 조절되어, 고상중합시 중합도의 극대화가 단시간 내에 이루어진다.
- 3> [식 4]
- 4> $0.99.1 \leq r \leq 1.000$
- 5> (상기 식에서,
- 6> r 은 비결정성 폴리카보네이트 용액 중의 디알킬(아릴)카보네이트 그룹에 대한 아로마틱 하이드록시 화합물 그룹의 몰비이다.)
- 37> 예를 들어, 분자량이 40,000인 고분자량의 폴리카보네이트를 제조하는데 걸리는 종래 방법의 고상중합시간은 8 시간 이상임에 반해 본 발명의 고상중합시간은 1 시간 반 정도만이 소요되어 5 배 이상의 시간을 단축할 수 있는 효과가 있다.
- 88> 중합부에 모인 결정성 폴리카보네이트 입자는 고상중합에 통해 중량평균분자량이 35,000 내지 200,000 g/mol인 고분자량의 결정성 폴리카보네이트로 단시간 내에 제조되어 진다.
- 89> 반응부산물의 효과적인 제거를 위하여 중합부 하단의 배분기(Distributor)를 통해 고온의 질소를 지속적으로 주입해 준다. 상기 질소의 온도는 중합부의 온도와 동일하게 제어됨이 바람직하다. 중합부의 온도는 하기 식 5의 범위를 만족할 수 있도록 외벽의 자켓을 이용하여 등은 또는 승온 조건 하에 제어하며 고상중합을 진행한다.
- <90> [식 5]
- <91> $T_m - 50 \leq T_p \leq T_m$
- <92> (상기 식에서,
- <93> T_p 는 고상중합 온도이고,

- ▷ T_m 은 비결정성 폴리카보네이트의 용융온도이다.)
- ▷ 본 발명은 또한 상기 일련의 과정으로 제조된 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 제공한다.
- 6> 상기와 같은 방법으로 제조된 폴리카보네이트 수지는 원하는 고분자량에 따른 일정 체류 시간을 거친 후 중합부 하단으로부터 수득되어진다. 제조된 고분자량 폴리카보네이트의 중량 평균분자량은 35,000 내지 200,000 g/mol로 사출 및 압출용으로 사용할 수 있다.
- 17> 본 단계에서는 기존 고상중합공정과 비교할 때 별도의 결정화장치를 필요하지 않을 뿐만 아니라 기존 공정에 필요한 분쇄공정(펠렛화공정), 건조공정 등을 배제할 수 있는 장점이 있다.
- 38> 또한, 기존의 공정에 의해 제조된 고분자량의 폴리카보네이트가 고상중합 전과 비교할 때 분자량분포지수(Polydispersity index)의 증가율이 15% 내지 25%에 달하는 반면 본 발명에 의해 제조된 고분자량의 폴리카보네이트는 고상중합 반응기 내에서의 결정화 과정이 스프레이 결정화법에 따름으로써 고상중합 전과 비교하여 그 증가율이 불과 5.5% 이하로 기존 공정에 비하여 1/4로 감소하였고 이로 인하여 분자량 및 물성이 균일한 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 제조할 수 있었다.
- 99> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 보다 명확히 표현하기 위한 목적으로 기재될 뿐 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 비교예에 한정되는 것은 아니다.
- 100> (실시예 1)
- 101> 용융축중합 공정 - 비결정성 폴리카보네이트 제조

> 디페닐카보네이트와 비스페놀에이를 1.05:1의 몰비로 혼합하여 질소분위기 하에서 반응기 내로 주입한 후 교반과 함께 재킷 온도 230 °C에서 5 분간 반응시켰다. 그 다음 2 mmHg의 감압 하에 30 분간 에스테르 교환반응한 후 로테이팅 디스크 반응기로 이송하여 질소 가스를 지속적으로 주입하면서 폴리카보네이트의 축합중합 반응을 80 분간 진행하여 중량평균분자량이 23,600 g/mol인 중분자량의 비결정성 폴리카보네이트를 제조하였다.

3> 집약적 고상중합 공정 - 고분자량 폴리카보네이트 제조

4> 상기 용융축중합에 의해 제조된 중량평균분자량이 23,600 g/mol(분자량분포지수, PDI=1.92)인 비결정성 폴리카보네이트를 클로로포름을 용매로 하여 2 l의 용해조에서 용해시켜 20 중량%의 용액을 만든 후 상기 용액을 도 1에서와 같이 노즐을 통해 400 l/hour의 유속으로 주입되어지는 질소와 함께 집약적 고상중합 반응기 내로 분사시키고 중합부 하단부로부터 제공되어지는 고온질소와 접촉하게 함으로써 용매를 모두 증발시키고 건상 입자 형태의 결정성 폴리카보네이트를 중합부에 모이게하여 고상중합을 진행하였다.

05> 중합부 하단부로부터 제공되어지는 200 °C의 고온질소를 온도조절부를 거쳐 120 °C로 냉각되어진 후 용액과 접촉시켰다. 건조부에서 증발된 용매와 고온 질소는 모두 상단 측면에 부착된 사이클론을 통과한 후 응축기를 통해 액상의 용매와 기상의 질소로 분리되어진 후 용매는 다시 용해조로 환류되어지고 질소는 압축기를 통해 가열기로 환류되어졌다.

106> 건조부에서는 결정성이 매우 낮은(10%미만) 직경이 80 μm 미만인 입자들도 소량 얻어질 수 있는데 이는 전량 상단 측면의 사이클론에 수집되어 용해조로 환류되어졌다. 중합부로 떨어지는 결정성 입자를 전자현미경 및 이미지분석기로 조사한 결과 평균 직경은 $350 \pm 1 \mu\text{m}$ 로 입

중합 반응을 진행하였다. 그 결과 반응 15 시간 후 중량평균분자량이 31,751 g/mol이고, 분자량분산지수가 2.26으로 분자량 분포도가 크게 넓어진 고분자량의 폴리카보네이트 수지가 제조되었다.

- 5> 상기 실시예 1 및 비교예 1을 통하여 본 발명에 따라 비결정성 폴리카보네이트를 용융축중합한 후 고상중합 반응한 실시예 1의 고분자량의 결정성 폴리카보네이트는 에스테르 교환반응 후 고상중합 반응을 실시한 종래공정에 따라 제조한 비교예 1의 고분자량의 결정성 폴리카보네이트와 비교하여 중량평균분자량이 3.2 배 증가(15 시간 고상중합 반응 결과)함을 확인할 수 있었다.
- 16> 또한, 동일 분자량의 폴리카보네이트 제조시간이 1/3 내지 1/5로 단축되었으며 종래의 공정으로는 15 시간 이내에 얻을 수 없었던 100,000 g/mol 이상의 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 도 2에 나타난 바와 같이, 15 시간 내에 제조할 수 있었고 중량평균분자량이 40,000g/mol의 폴리카보네이트 수지를 2 시간 내에 제조할 수 있었다.
- 17> 한편 집약적 고상중합 공정을 사용한 실시예 1과 결정화 공정 및 일반적인 고상중합 공정을 사용한 종래 방식의 비교예 1을 통하여 본 발명에 따라 비결정성 폴리카보네이트를 집약적 고상중합 공정에 따라 중합부에서 고상중합되어지는 결정성 입자의 결정화도가 고상중합에 알맞은 20% 내지 30%를 가지는 한편, 비교예에서 보여지는 기존의 결과와 다르게 입자의 크기 분포가 분쇄과정 없이도 분사 조건 조절에 따라 평균 직경이 80 내지 3,000 μm 의 값에서 오차 범위 10% 미만인 매우 좁은 분포도를 보였다.
- 118> 또한 본 발명에서는 종래 공정에서 필요로 하는 부가적인 결정화 장치뿐만 아니라 건조 장치 및 분쇄 장치를 필요치 않아 공정 시간 및 운전 비용을 크게 절감할 수 있었고 결과적으로 제조된 고분자량의 폴리카보네이트 수지의 중량평균분자량이 고상 반응 15시간 결과 최대

102,800 g/mol까지 높아질 수 있었다. 상기 제조된 고분자량의 폴리카보네이트 수지의 분자량 분산지수는 고상중합 전과 비교하여 그 증가도가 불과 4.7%에 밖에 미치지 않아 기존 방식에 따른 비교예 1에서 보여지는 20.2%에 비해 약 1/4에 지나지 않는다.

- 9> 따라서 상업적 생산 시에 분자량분산지수가 커짐으로써 나타날 수 있는 물성이 떨어지는 저품질의 폴리카보네이트 발생량을 미연에 방지할 수 있고 고른 분자량 및 물성의 수지 제품을 안정적으로 다량 생산할 수 있다.

【발명의 효과】

- 20> 본 발명의 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법을 이용하면 에스테르 교환반응과 짧은 시간의 축합중합이 연속적으로 이루어지는 용융축중합 단계에서 미반응물과 저분자량의 부산물을 제거하여 비결정 폴리카보네이트의 반응말단기 간의 물분율을 최적화함으로써 고상중합시 폴리카보네이트의 분자량 증가 속도를 극대화할 수 있을 뿐만 아니라 용융축중합을 통해 제조된 비결정 폴리카보네이트를 별도의 결정화 공정을 거치지 않고 고상중합 반응기 내에서 결정화 및 고상중합이 동시에 이루어지게 하여 대량의 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 단시간 내에 효율적으로 제조할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

- (a) 디알킬(아릴)카보네이트 및 아로마틱 하이드록시 화합물을 축매하에서 용융축중합하여 중량평균분자량 1,500 내지 30,000 g/mol인 비결정성 폴리카보네이트를 제조하는 단계;
- (b) 상기 비결정성 폴리카보네이트를 용매에 용해시켜 비결정성 폴리카보네이트 용액을 제조하는 단계; 및
- (c) 상기 비결정성 폴리카보네이트 용액을 고상중합 반응기로 이송하여 결정화와 고상중합을 동시에 실시하는 집약적 고상중합 공정을 사용하여 중량평균분자량 35,000 내지 200,000 g/mol인 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 제조하는 단계
- 를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계의 용융축중합 반응은 에스테르 교환반응과 축합반응이 연속적으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계의 용융축중합 반응에 있어서 디알킬(아릴)카보네이트 및 아로마틱 하이드록시 화합물의 혼합 비율은 1:1 내지 1.1:1인 것을 특징으로 하는 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 디알킬(아릴)카보네이트는 디페닐카보네이트(diphenyl-carbonate), 비스클로로페닐카보네이트(bis-chlorophenyl-carbonate), 메타크레실카

보네이트(m-cresyl-carbonate), 디나프틸카보네이트(dinaphthyl-carbonate), 디메틸카보네이트(dimethyl-carbonate) 및 디시클로헥실카보네이트(dicyclohexyl-carbonate)로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 아로마틱 하이드록시 화합물은 비스하이드록시페닐메탄(bis(4-hydroxy phenyl)-methane), 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(2,2-bis(4-hydroxyphenyl)-propane), 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디브로모페닐)프로판(2,2-bis(4-hydroxy-3,5-dibromophenyl)-propane), 1,4-디하이드록시-3-메틸벤젠(1,4-dihydroxy-3-methyl-benzene) 및 비스(4-하이드록시페닐)설파이드(bis(4-hydroxyphenyl)sulfide)로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 촉매는 소듐하이드록사이드(sodium hydroxide), 포타슘하이드록사이드(potassium hydroxide), 리튬하이드록사이드(lithium hydroxide), 소듐카보네이트(sodium carbonate), 포타슘카보네이트(potassium carbonate) 또는 리튬카보네이트(lithium carbonate)의 알칼리메탈계 촉매; 테트라메틸암모늄하이드록사이드($(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$) 또는 테트라부틸암모늄하이드록사이드($(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$)의 질소염기 촉매; 및 보릭산 또는 인산의 산촉매로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계의 용융축중합 반응은 미반응 상태로 존재하는 디알킬(아릴)카보네이트 및 중합도 3 미만의 저중합도 반응부산물을 180 내지 400℃에서 0 내지 50 mmHg의 감압 하 또는 0.1 Nm³/kg·h. 이상의 질소를 주입하여 제거하여 실시되는 것을 특징으로 하는 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법.

【청구항 8】

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계의 용융축중합 반응은 로테이팅 디스크 반응기(rotating disk reactor), 로테이팅 케이지 반응기(rotating cage reactor) 또는 썬필름 반응기(Thin film reactor) 내에서 진행되는 것을 특징으로 하는 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법.

【청구항 9】

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계의 비결정성 폴리카보네이트 용액 중의 폴리카보네이트의 함량은 5.0 내지 50.0 중량%인 것을 특징으로 하는 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법.

【청구항 10】

제1항에 있어서, 상기 (c) 단계의 집약적 고상중합 공정은 고상중합 반응기 하단으로부터 200 내지 800 ℓ/hour의 압축 기체를 주입하며 진행되는 것을 특징으로 하는 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법.

【청구항 11】

제1항에 있어서, 상기 (c) 단계의 고상중합 반응기 내의 온도는 40 내지 250 ℃인 것을 특징으로 하는 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법.

【청구항 12】

제1항에 있어서, 상기 (c) 단계의 집약적 고상중합 공정은 고상중합 반응기 상단의 노즐을 통하여 상기 (a) 단계에서 제조된 비결정성 폴리카보네이트가 분사되어 진행되는 것을 특징으로 하는 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법.

【청구항 13】

제1항에 있어서, 상기 노즐은 압력노즐(Pressure Nozzle) 또는 공기노즐(Pneumatic Nozzle)인 것을 특징으로 하는 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법.

【청구항 14】

제1항에 있어서, 상기 (c) 단계에 고상중합 반응기 하단에 떨어지는 결정성 폴리카보네이트 입자의 평균 직경이 80 내지 3,000 μm 의 값을 가지고 오차가 20% 미만인 것을 특징으로 하는 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법.

【청구항 15】

제1항에 있어서, 상기 (c) 단계에서 제조된 고분자량 폴리카보네이트 수지의 분자량분포 지수(다분산지수, Poly Dispersity Index)가 2.5 미만이고 고상중합 전에 비하여 그 증가율이 10% 미만인 것을 특징으로 하는 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법.

【청구항 16】

제1항에 있어서, 상기 고상중합 반응의 중합도는 하기 식 2를 만족하는 것을 특징으로 하는 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법.

[식 2]

$$X_n = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

(상기 식에서,

X_n 은 중합도이고,

r 은 비결정성 폴리카보네이트 용액 중의 디알킬(아릴)카보네이트 그룹에 대한 아로마틱 하이드록시 화합물 그룹의 몰비이고,

p 는 중합반응도이다.)

【청구항 17】

제1항에 있어서, 상기 고상중합 온도는 하기 식 5를 만족하는 것을 특징으로 하는 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법.

[식 5]

$$T_m - 50 \leq T_p \leq T_m$$

(상기 식에서,

T_p 는 고상중합 온도이고,

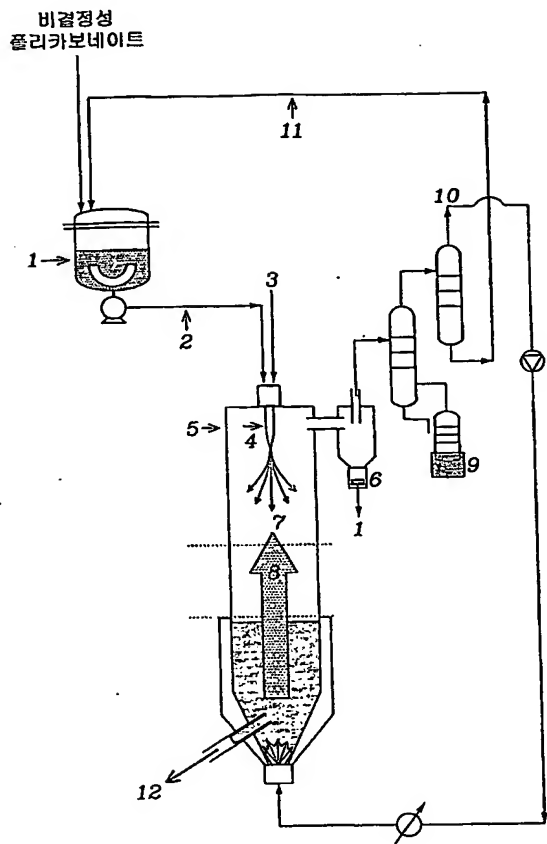
T_m 은 비결정성 폴리카보네이트의 용융온도이다.)

【청구항 18】

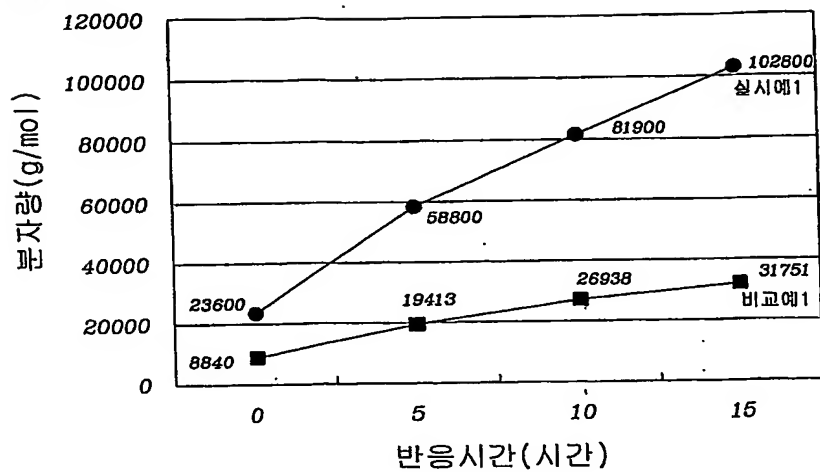
제1항 내지 제17항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 고분자량의 폴리카보네이트 수지.

【도면】

【도 1】



【도 2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.